

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

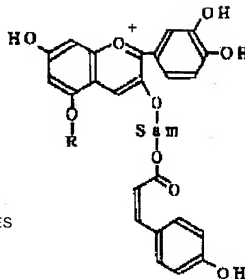
PUBLICATION NUMBER : 07242837
 PUBLICATION DATE : 19-09-95
 APPLICATION DATE : 02-03-94
 APPLICATION NUMBER : 06054766

APPLICANT : T HASEGAWA CO LTD;

INVENTOR : TAMURA ITARU;

INT.CL. : C09B 61/00 A23L 1/27

TITLE :
 CYANIDIN-3-Z-P-COUMAROYL-SAMBUBIOSIDES
 AND THEIR PRODUCTION



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a new compound stable to light, oxygen, heat, etc., hardly causing discoloration or fading with the passage of time and useful for coloring foods and drinks, perfumes and cosmetics, medicines, etc., and belonging to antracyanine-based coloring matter.

CONSTITUTION: Cyanidin-3-Z-p-coumaroyl-sambubiosides, e.g. cyanidine-3-(Z-P-coumaroyl-sambubioside) which is a compound of the formula wherein R is H and cyanidin-3-(Z-P-coumaroyl-sambubioside)-5-glucoside which is a compound of the formula wherein R is glycosyl group. The compound of the formula is obtained by irradiating an extract of fruit of Sambucus canadensis and/or cyanidin-3-(E-P-coumaroyl-sambubioside)-5-glucoside prepared from the extract with visible rays and/or ultraviolet rays having about 5 to about 500 lengley.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-242837

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号 序内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 B 61/00

C

A 2 3 L 1/27

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-54766

(22) 出願日 平成6年(1994)3月2日

(71) 出願人 000214537

長谷川香料株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号

(72) 発明者 中谷 延二

大阪府大阪市東淀川区東中島1-17-5-640

(72) 発明者 菊崎 泰枝

大阪府大阪市平野区平野本町4-8-23

(72) 発明者 稲波 治

神奈川県川崎市中原区菊宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シアニジン-3-Z-p-クマロイル-サンブピオシド類およびその製法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、長期間保存しても褪色しない、熱、光などに対して安定なアントシアニン系色素に属する新規化合物であるシアニジン-3-Z-p-クマロイル-サンブピオシド類を提供することにある。

【構成】 本発明によれば、エルダーベリー果実よりアントシアニン色素を抽出後、その抽出液に可視光線及び/又は紫外線を照射して、シアニジン-3-Z-p-クマロイル-サンブピオシド類を生成させるとともに、カラムクロマト分取などの分離・精製手段を用いて単離することができる。

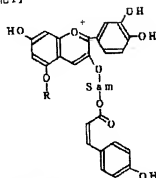
(2)

特開平7-242837

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

(化1)



(1)

式中、RはHまたはグリコシル基を示し、Samは2-O-β-D-キシロピラノシル-β-D-グルコピラノシル基を示す、で表されるシアニジン-3-Z-p-クマロイル-サンブピオシド類。

【請求項2】 シアニジン-3-(E-p-クマロイル-サンブピオシド)-5-グルコシドを含有する色素液に可視光線及び/又は紫外線を約51angleないし、約5001angleの範囲内の照射量で照射することにより請求項1記載の式(1)の化合物を生成せしめることを特徴とする、色価の高い色素液の製法。

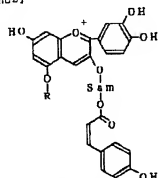
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱、光などに対して安定で長期間保存しても褪色しないアントシアニン系色素に属する新規な下記式(1)

【0002】

(化2)



(1)

【0003】 式中、RはHまたはグリコシル基を示し、Samは2-O-β-D-キシロピラノシル-β-D-グルコピラノシル基を示す、で表されるシアニジン-3-Z-p-クマロイル-サンブピオシド類、すなわち、式(1)中RがHであるシアニジン-3-(Z-p-クマロイル-サンブピオシド) [以下、(A)化合物と称する] および式(1)中Rがグリコシル基であるシアニジン-3-(Z-p-クマロイル-サンブピオシド)-

5-グルコシド [以下、(B)化合物と称する] に関する。

【0004】 さらに、本発明は、シアニジン-3-(E-p-クマロイル-サンブピオシド)-5-グルコシド [以下、(C)化合物と称する] を含有する色素液に、可視光線及び/又は紫外線を約51angleないし約5001angleの範囲内の照射量で照射することにより(A)化合物及び/又は(B)化合物を生成せしめることを特徴とする色価の高い色素液の製法に関する。

【0005】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、(A)化合物および(B)化合物と構造類似のアントシアニン系色素としては、例えばエルダーベリー (Sambucus属) の果実から抽出、単離されたシアニジン-3-サンブピオシド-5-グルコシド、シアニジン-3-グルコシド-5-グルコシド、シアニジン-3-サンブピオシド、シアニジン-3-グルコシド、シアニジン-3-(E-p-クマロイル-サンブピオシド)-5-グルコシド等が知られている(Phytochemistry 30, (12), 4137~4141(1991))。

【0006】 しかしながら、これら従来公知のアントシアニン系色素は、例えば光、酸素、熱などに対する安定性において必ずしも満足できるものではなく、経時的に色調の変化ならびに褪色などを伴うという使用上の欠点がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、従来からエルダーベリーの果実から抽出したアントシアニン系色素について研究を行ってきた。その結果、安定な色素であるシアニジン-3-E-p-クマロイル-サンブピオシドを新たに見だし、先に提案した(特開平5-265530号明細書)。その後、更に研究を進めた結果、エルダーベリー抽出物に可視光線及び/又は紫外線を照射すると、抽出物全体の色価が上昇する事実を見出した。その原因を究明すべく、シアニジン-3-(E-p-クマロイル-サンブピオシド)-5-グルコシドを含有する色素液に可視光線及び/又は紫外線を照射したものをHPLC分析、NMR等により調べた結果、該色素中に新規化合物である(A)化合物および(B)化合物が生成していることを見出した。さらに、これらの化合物は光、酸素、熱などに対して安定であり、経時的にも色調の変化ならびに褪色などを伴わず、各種製品の着色剤として有用であることを見だし本発明を完成した。

【0008】 従って、本発明の主たる目的は、光、酸素、熱などに対して安定であり、経時的にも色調の変化ならびに褪色の少ない(A)化合物および(B)化合物並びにそれらの製法を提供することである。また、本発明の他の目的は、該化合物を用いた、軟食品、香粧品、医薬などの各種製品を着色するのに有用な着色剤を提供

3

することである。

〔0009〕本発明によれば、(A)化合物および(B)化合物は、カナダ産のエルダーベリー(*Sambucus canadensis*)の果実の抽出物中にも微量含有されているが、該抽出物及び/又はシアニン3- (E- β -マロイル-サンブピオシド) -5-グルコシド〔(C)化合物〕に、可視光線及び/又は紫外線を照射したものをカラムクロマトグラフィー、分取HPLC等により分離・精製することにより、容易に単離することができる。以下、本発明について更に具体的に説明する。エルダーベリー実からの抽出物の調製は、例えば、細断した果実1kg量にむね約3〜約10重量部の酸性水溶液又は酸性アルコール溶液を加え、約10〜約60℃の温度で約0.5〜約4時間静置または攪拌条件下で抽出処理することにより行うことができる。酸性水溶液又は酸性アルコール溶液に使用し得る酸としては、例えば、塩酸、クニ酸、酢酸、リン酸、酢酸などをた、アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノールなどを挙げることができる。

〔0010〕一方、(C)化合物の調製は例えば、次のようにして行うことができる：まず、上記した如き方法により得られる抽出物を濃縮し乾燥して濃縮液とする。該濃縮液を水と酢酸エチル、ニルエーテル等の有機溶媒との間で分配する。水溶性である(C)化合物を含有する水層部を、MC1ゲル、SP-207、HP-20 (以上三蒸水化)、アンパライトXAD-2、アンパライトXAD 4 (以上Rohm & Haas社)などの多孔性合成吸着剤を充填したクロマトカラムに吸着させた後、水で洗浄して脱脂・脱糖を行い、次に、0.1〜1%の塩酸、リン酸、トリフルオロ酢酸などの酸を含むメタノール、エタノールなどの低級アルコール、またはメタノール、エタノールなどの低級アルコールで溶出させることにより、(C)化合物を含有する粗色素溶液をそれぞれ分離することができる。また、上記した如き方法以外の調製法として、(C)化合物の骨格をなす化合物を原料として、解糖、脱水による変換、あるいは純粋に化学的合成方法等を単独あるいは併用した方法を用いることもできる。次に、照射方法は、日光、市販の紫外線発生装置(メズダ線機(株)社製紫外線フュードメーター)等の可視光線及び/又は紫外線を発生する光源を単独あるいは組み合わせで使用することにより、上記した如き方法で得られた抽出物及び/又は(C)化合物を含有する色素液に可視光線及び/又は紫外線を照射することにより行うことができる。照射量は色素の濃度、pH等により異なるが、一般には、約5 laugley〜約50 laugley、好ましくは約10 laugley〜約100 laugleyの範囲内の照射量を例示することができる。

〔0011〕上記の照射により、(A)化合物および(B)化合物が生成するが、これらの化合物はアントシ

4

アニジン骨格の3位の糖に結合するクマル酸がシステ体である。これまで報告されている天然のアシル化アントシアニン色素はいずれもトランス体であり、システ体の報告はない。照射により生成するシステ体は意外にもトランス体に比べ、pH3.0の溶液で測定した場合、約2.4倍の色価を有し、これにより、抽出物全体の色価を約2〜3割上昇させることができ実用上極めて有用である。

〔0012〕照射後の抽出物及び/又は色素液は、通常の方法により溶媒回収して濃縮液とし、(C)化合物の分離・精製の場合と同様に、該濃縮液を水と酢酸エチル、エチルエーテル等の有機溶媒との間で分配する。水溶性である(A)化合物及び/又は(B)化合物を含有する水層部を、MC1ゲル、SP-207、HP-20 (以上三蒸水化)、アンパライトXAD-2、アンパライトXAD-4 (以上Rohm & Haas社)などの多孔性合成吸着剤を充填したクロマトカラムに吸着させた後、水で洗浄して脱脂・脱糖を行い、次に、0.1〜1%の塩酸、リン酸、トリフルオロ酢酸などの酸を含むメタノール、エタノールなどの低級アルコール、またはメタノール、エタノールなどの低級アルコールで溶出させて、(A)化合物または(B)化合物を含有する粗色素溶液をそれぞれ分離する。

〔0013〕次いで上記の(A)化合物を含有する粗色素溶液を、例えば、Develosil ODS-5 (野村化学)、Capcell Pak C-18 (資生堂)、Puresil (Waters社)などの市販のカラムを用いるHPLCにより分離精製することにより、高純度に精製された(A)化合物を得ることができる。また、(B)化合物を含有する粗色素溶液についても同様の操作を行うことにより、高純度に精製された(B)化合物を得ることができる。HPLCは(φ25×250mm)のカラムを用い、勾配溶出法(溶融液A:0.5% H₂PO₄、溶融液B:0.5% H₂PO₄、39.5% H₂O、80%テラヒドロフラン)により行い、また(A)および(B)化合物の構造は、UV-VISスペクトル、NMR測定などにより解析を行うことができる。

〔0014〕上記のようにして得られる(A)化合物および(B)化合物は、光、熱、酸などに対して安定であり、経時的にも色調の変化ならびに粗色の少ない水溶性アントシアニン系色素として、飲食品、香粧品、医薬などの各種製品の着色料として有用である。特に(A)化合物および(B)化合物はそれぞれの化合物の異性体であるシアニン3- (E- β -マロイル-サンブピオシド) [(D)化合物およびシアニン3- (E- β -マロイル-サンブピオシド) -5-グルコシド]に比べ、熱安定性が高い。

〔0015〕(A)化合物および(B)化合物を着色料として使用する場合の使用形態は、特に制限されるものではなく、例えば、(A)化合物および(B)化合物は

単独で使用する他、適当な希釈剤もしくは担体との組成物の形態で使用することもできる。このような希釈剤もしくは担体としては、例えば、アラビアガム、デキストリン、グルコース、シュクロースなどの固体希釈剤もしくは担体；また水、エタノール、プロピレングリコール、グリセリン、界面活性剤などの液体希釈剤もしくは担体を例示することができる。

【0016】本発明の(A)化合物および(B)化合物は、任意の形態で利用することができ、例えば、粉末状、顆粒状、液状、乳化液状、ペースト状その他適宜の形態であることができる。例えば、アラビアガム、デキストリンなどを添加して粉末状、顆粒状などの形態で使用してもよく、また、例えば、エタノール、プロピレングリコール、グリセリンあるいはこれらの混合物に溶解して液状形態として使用することもできる。

【0017】酸性側のpHで安定な本発明(A)化合物および(B)化合物は、光、酸素、熱などに対して安定であり、該色素を各種製品に添加配合することによって、該製品の光、酸素、熱などによる褪色を効果的に防止することができ、長期間安定に色調を保持することができる。このような製品としては、**40** 飲料類、調味料類、健康・医薬品類、化粧品類、食品類、飼料類、健康・医薬品類、化粧品類などを挙げることができる。例えば、無果汁飲料、果汁入り飲料、乳酸菌飲料、粉末飲料などの飲料類；アイスクリーム、シャーベット、氷菓などの冷凍菓；プリン、ゼリー、パバロア、ヨーグルトなどのデザート類；その他ドロップ、キャンディー、チョコレート、餡、畜肉加工食品、焼肉のたれ、漬物などのごとき飲食品・嗜好品類；錠剤、液状・

* 経口薬、粉末状の経口薬、湿布薬などのごとき保健・医薬品類；あるいは例えば、石鹸、洗剤、シャンプーの着色のごとき化粧品類の着色剤として有用である。

【0018】以下、実施例により本発明について更に具体的に説明する。

【0019】

【実施例】

実施例1

*Sambucus canadensis*の凍結果実1.0kgに0.1% HCl-MeOH 1000mlを添加し、半量ずつ、2回に分けてワーキングブレンダーで粉砕した。次いで、該粉砕物に0.1% HCl-MeOH 3000mlを加え、35℃に保ちながら2時間攪拌抽出を行った。抽出後、直ちに粉末セルロース(市販品：ダイヤフロック)を助剤として濾過し、(C)化合物を含有する濃縮液3750gを得た。濃縮液は35~45℃の温度で減圧濃縮し、濃縮液850gを得た。

【0020】実施例2

実施例1で得られた濃縮液850gを2リットル角三角フラスコにいれ、市販の紫外線発生装置(スガ試験機(株)社製紫外線フュードメーター)を用い、1時間、250langleyの照射を行った。表1に照射量と色価の関係および分析により求められた各色素化合物の量を示す。なお、色価の測定は照射後の濃縮液を250倍に希釈して行い、各色素化合物の量はHPLC分析におけるそれぞれのピーク面積で示す。

【0021】

【表1】

表1: 照射量と色価の变化

	照射量 (langley)				
色 価	0	1.9	3.9	9.7	24.5
(C) 化合物	0.499	0.644	0.631	0.609	0.547
(A) 化合物	0.109	0.062	0.055	0.050	0.032
(B) 化合物	0	trace	0.002	0.003	0.006
(D) 化合物	0	0.044	0.040	0.038	0.024
	0	trace	0.004	0.007	0.017

表1に示すように、1.9langley照射後の色価は無照射のものに比べ、約30%の色価の上昇が認められた。無照射のものは(C)化合物のみであったが、照射により(A)化合物、(B)化合物、(D)化合物の生成がみられる。

【0022】実施例3

実施例1で得られた濃縮液850gに酢酸エチル500mlを加え分配して、脂溶性物質等を除去する操作を3回行った。得られた水溶液を多孔性合成吸着剤であるSP-207の300mlを充填したカラムに通液し、色素を吸着した後、水で洗浄して脱脂・脱脂を行った。次に、1%トリフルオロ酢酸-MeOH 600mlで溶出した後、メタノールを留去して粗色素を得た。次に粗色素をHPLCにより分離精製した。HPLCはCapcell P

a k C₁₈、(φ25×250mm)のカラムを用い、勾配溶出液(溶融液A；0.5% H₂PO₄、B；0.5% H₃PO₄、3.9.5% H₂O、6.0% Tetrahydrofuran)により行い、(A)化合物および(B)化合物を含有する色素溶液をそれぞれ分離した。

【0023】実施例4

分離された色素溶液のうち一方は、UVスペクトルを調べたところ、可視部最大吸収波長が525nm付近でAlCl₃添加により長波長側にシフトしたこと、アントシアニン骨格のB環がオルトジフェノール構造であることが示唆された。また、E₄₁₁/E₅₁₁(%)のデータから3位のものが糖と結合していると推定した。315nmにも吸収をもつことから、ケイ皮酸タイプのアル基の存在が示唆され、E₅₁₁/E₅₁₃(%)の値から分子内

にアシル基を1個有するものと推定した。SIMSの結果から2個の糖を有すると考えられた。

[0024] 実施例5

さらに上記化合物の $^1\text{H}-^1\text{HCO}^+\text{SY}^+\text{S}$ スペクトル解析の結果、シアニン骨格を有し、アシル基として cis-p-coumaroyl 基1分子を有すること、および、分子内にグルコース1分子とキシロース1分子が存在し、それぞれ β 結合していることが明らかとなった。また、シアニン骨格の3位にグルコースが結合しており、その2位がキシロシル化、6位がアシル化、すなわち、 cis-p-coumaroyl 基が結合していることが判明し、UV-VIS、SIMS測定の結果と合わせて、上記化合物は、cyanidin-3-O-(6-Z-p-coumaroyl-2-O- β -D-xylopyranosyl)- β -D-glucopyranoside、すなわち (A) 化合物と構造決定した。表2に、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを示す。

[0025] 実施例6

実施例4で分離されたもう一方の化合物のUVスペクトルを調べたところ、可視部最大吸収波長が525nm付近でAlCl₃添加により長波長側にシフトしたことから、アントシアニン骨格のB環がオルトジフェノール構造であることが示唆された。また、 E_{415}/E_{515} (%) のデータから3位および5位が糖と結合していると推定し

た。315nmにも吸収をもつことから、ケイ皮酸タイプのアシル基の存在が示唆され、 E_{415}/E_{515} (%) の値から分子内にアシル基を1個有するものと推定した。SIMSの結果から、この化合物は3個の糖を有すると思われた。

[0026] 実施例7

さらに上記化合物の $^1\text{H}-^1\text{HCO}^+\text{SY}^+\text{S}$ スペクトル解析の結果、シアニン骨格を有し、アシル基として cis-p-coumaroyl 基1分子を有すること、および、分子内にグルコース2分子とキシロース1分子が存在し、それぞれ β 結合していることが明らかとなった。また、シアニン骨格の5位にグルコース1分子が、さらに3位にグルコースがもう1分子結合していたが、その2位がキシロシル化、6位がアシル化、すなわち、 cis-p-coumaroyl 基が結合していることが判明し、UV-VIS、SIMS測定の結果と合わせて、上記化合物は、cyanidin-3-O-(6-Z-p-coumaroyl-2-O- β -D-xylopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl-5-O- β -D-glucopyranoside、すなわち (B) 化合物と構造決定した。以下に、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを示す。

[0027]

[表2]

表2: $^1\text{H-NMR}$ spectral data

[(CD ₃) ₂ SO-d ₆ :CF ₃ COOD-9:1;400MHz;room temp.;B(ppm)](Hz)]		
	(A) 化合物	(B) 化合物
Cyanidin		
4	8.78 s	8.65 s
6	6.75 d 1.8	6.97 d 1.8
8	6.83 d 1.8	7.00 d 1.8
2'	8.00 d 1.8	8.03 d 1.8
5'	7.06 d 8.5	7.06 d 8.6
6'	8.30 dd 8.5, 1.8	8.33 dd 8.6, 1.8
Glucose-A		
1	5.69 d 7.9	5.72 d 7.3
2	3.96 dd 8.5, 7.9	4.03 dd 8.5, 7.3
3	3.71 dd 9.4, 8.5	3.72 dd 9.8, 8.5
4	3.38 t 9.4	3.37 t 9.8
5	3.9 m	3.97 br dd 9.8, 8.6
6a	4.26 dd 12.2, 7.9	4.21 dd 12.2, 8.6
6b	4.45 br d 12.2	4.43 br d 12.2
Glucose-B		
1		5.13 d 7.9
2		3.55 dd 9.2, 7.9
3		3.40 t 9.2
4		3.30 t 9.2
5		3.55 dd 9.2, 4.9
6a		3.66 dd 11.6, 4.9
6b		3.85 br d 11.6
Xylose-C		
1	4.71 d 7.3	4.72 d 7.9

9		
2	3.03 dd 8.6,7.3	3.00 dd 8.5,7.9
3	3.16 dd 9.8,8.6	3.14 dd 9.8,8.5
4	3.28 td 9.8,5.5	3.23 td 9.8,5.5
5a	3.52 dd 11.0,5.5	3.52 dd 11.4,5.5
5b	2.95 dd 11.0,9.8	2.93 dd 11.4,9.8
7-p-coumaroyl		
2",6"	7.53 d 9.2	7.52 d 9.2
3",5"	6.66 d 9.2	6.62 d 9.2
7" (α)	6.72 d 12.8	6.85 d 12.8
8" (β)	5.76 d 12.8	5.79 d 12.8

実施例8

実施例1で得られた濃縮液850gに酢酸エチル500mlを加え分配して、脂溶性物質等を除去する操作を3回行った。得られた色味液を多孔性合成吸着剤であるSP-207の300mlを充填したカラムに通液し、色素を吸着した後、水で洗浄して脱塩・脱糖を行った。次に、1%トリフルオロ酢酸-MeOH600mlで溶出した後、メタノールを留去して粗色素を得た。次に粗色素をHPLCにより分取精製した。HPLCはCapcell Pak C₁₈ (φ25×250mm)のカラムを用い、勾配溶出法 (溶離液A:0.5% H₃PO₄、B:0.5% H₂P₄O₇、39:9.5% H₂O、6.0% Tetrahydrofuran) に *

*より行い、色素を単離した。単離された色素はUV、SIMS、NMR等の測定データから、(C)化合物であることが確認された。

[0028] 実施例9

実施例8で単離された(C)化合物を0.2%クエン酸緩衝液(pH3.0)に溶解、希釈したものを実施例2と同様な方法で照射を行った。表3に照射量と色価の関係および分析により求められた各色素化合物の量を示す。なお、各色素化合物の量はHPLC分析におけるそれぞれのピーク面積で示す。

[0029]

[表3]

表3: 照射量と色価の変化

色 価	照射量 (Jangley)				
	0	2.0	4.1	9.8	24.3
(C) 化合物	0.649	0.842	0.826	0.801	0.723
(A) 化合物	0.138	0.080	0.071	0.063	0.043
(B) 化合物	0	0.060	0.002	0.004	0.008
(D) 化合物	0	0.060	0.060	0.057	0.034
	0	0.004	0.004	0.010	0.022

表3に示すように、2.0Jangley照射後の色価は無照射のものに比べ、約3.0倍の色価の上昇が認められた。無照射のものは(C)化合物のみであったが、照射により(A)化合物、(B)化合物、(D)化合物の生成がみられる。

[0030] 実施例10

実施例9で得られた照射後の色素液3kgを多孔性合成吸着剤であるSP-207100mlを充填したカラムに通液し、色素を吸着した後、水で洗浄して脱塩・脱糖を行った。次に、1%トリフルオロ酢酸-MeOH200mlで溶出した後、メタノールを留去して粗色素を得た。次に粗色素をHPLCにより分取精製した。HPLCはCapcell Pak C₁₈ (φ25×250mm)のカラムを用い、勾配溶出法 (溶離液A:0.5% H₃PO₄、B:0.5% H₂P₄O₇、39:9.5% H₂O、6.0% Tetrahydrofuran) により行い、(A)化合物および(B)化合物を含有する粗色素溶液をそれぞれ分離した。

[0031] 実施例11

実施例10で得られた2種の粗色素溶液について実施例4~7に示した操作を行い、UV-VIS、SIMS測定、NMRの結果と合わせて、分離された色素は(A)化合物および(B)化合物と構造決定した。これとは別にHPLC分析と従来の報告より、照射後の色素液中には(D)化合物の生成も確認された。すなわち、照射により(C)化合物から(A)化合物、(B)化合物、(D)化合物の3つが生成することが確認された。

[0032] 実施例12

実施例8で得られたアントシアニン骨格の3位に結合するクマール酸がトランス型に結合している(C)化合物と、実施例3で得られたシス型の異性体である(B)化合物の熱安定性について測定を行った。(C)化合物および(B)化合物を0.2%クエン酸緩衝液(pH3.0)に溶解し、80℃の恒温槽に入れ、50分間の色価の経時変化を測定した。表4に結果を示す。

[0033]

[表4]

表4: 色価の経時変化、時間 (min)

	0	15	30	60
(C) 化合物	0.748	0.540	0.535	0.532
(B) 化合物	0.752	0.575	0.565	0.563

表 4 に示したようにシス型である (B) 化合物の色価は 80℃、60 分までの保存に対し、(C) 化合物に比べ、約 5 % 高く、熱安定性が優れていた。

【0034】

【発明の効果】本発明は、熱、光などに対して安定なア

ントシアニン系色素に属する新規化合物であるシアニジン-3- β -D-グルコピラノシドを提供するものである。該化合物を、飲食品、香粧品、医薬などの各種製品に配合して、長期間保存しても褪色しない着色剤を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 木下 秀丁
神奈川県川崎市中原区荏宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内

(72)発明者 田村 至
神奈川県川崎市中原区荏宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内